



工業分析の進歩

武藤義一 (分析)



化学分析というとピーカーで煮たり、るつぽで焼いたり、ビュレットで滴定することだけを考へがちだが、物理的の分析法も澤山にあるのであつて、ただ従来は工業分析にはその一部しか應用されていなかったやうである。しかるに最近になつて物理的測定法の發達につれてそれを應用した分析用器械類が多數市販されるやうになつたため、工業分析も面目を一新した觀がある。その進歩の有様の一部を簡単に紹介した。

は し が き

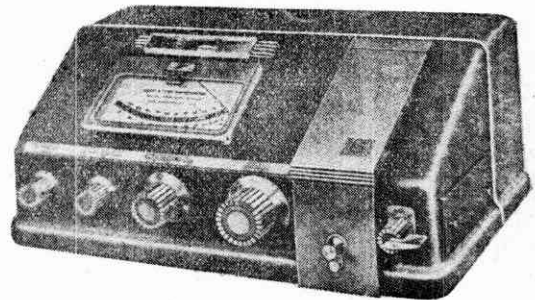
物理的方法で化学分析を行うことは従来もしばしば行われたが、工業分析ではそれが補助手段に過ぎないことが多かつた。しかるに物理的測定法の發達につれて、新しいきわめて便利な分析用器械類が多く市販されるに至つて工業分析に著しい進歩をもたらした。すなわち従来は現場では不可能とされた分析が可能となつたものがあり、また一般に自働記録装置が普及し、さらに自働調節装置の進歩にもなつて作業の自働管理が次第に廣まりつつある。その外にイオン交換樹脂の應用とか、新しい有機試薬の利用などの化学的方法にも進歩があり、その結果として工業分析法は飛躍的に發展し面目を一新した。これらの諸法はわが國の工場ではいまだ一般的に用いられるまでには至つていないが、近い將來は漸次廣まつてゆくであろうことはうたがいない。さらにこれらの方法で物理や電気や機械などの研究者の注目をひいているものも多いやうであるから、興味あるものを選んで概観することにした。化学者以外の方にも参考となることがあれば幸である。

比色法

比色法は重量法や容量法と同様に廣く用いられるが、在來の比色計(いわゆる Comparimeter)が改良されると共に、最近ではフィルター式光度計(Filter Photometer)及び分光光度計(Spectrophotometer)の簡便に取扱えるものが市販され、現場でも用い得るやうになつた。

たとえば Beckman B 型分光光度計(第1圖)についてみると、これは工場の routine analysis にも適するやうに設計されたものである。タングステン・ランプとガラス・プリズムによつて単色光をつくり、その光度を光電管によつて測定し、透過百分率と減光率の兩者がメーターで直ちに讀取れるやうにしてある。測定範圍は

3,200~7,000 Å であるが、附屬の赤色に感ずる光電管に切換えると 100 mμ まで測れる。



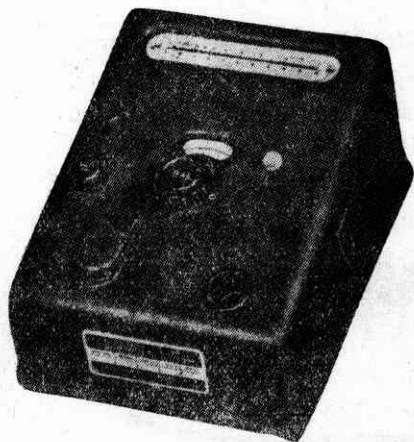
第1圖

分光光度計は要するにフィルター式光度計のより精密なものであつて、連続的に變化できて同時により狭い幅の単色光を用いるのが特徴である。これにはいろいろの型のものがあり、上にあげた例のほか、水晶プリズムを用いてあるもの(Beckman DU 型)、廻折格子を用いてあるもの(Coleman 14 型)などがある。

フィルター式光度計は價格が低廉なために簡易な現場分析用としては、この方がむしろ廣く用いられ、たとえば Coleman 8 型(第2圖)比色計など多數の型のものがある。いずれも肉眼によつて比色するものは少なくなつており、光電比色法によるものが一般的となつた。光電管にしても高感度にして漏洩の少ない二次電子増倍管(Multiplier Photo-tube)が各種の測定に應用されることが多くなり、RCA から 931 A, 1 P 21, 1 P 22, 1 P 28 などが賣出されている。

さらに試料溶液を噴霧法で高温の焰に吹込み、その焰光スペクトルを比色する、いわゆる焰光比色計(Flame Photometer)についても、十分に精度が保ち得る装置が市販されるに至り、たとえば Perkin-Elmer 焰光比色計や或は分光光度計と組合せて用いる Beckman の製品がある。これによつて従来は比較的困難とされたアルカリ

金屬の定量が容易となり、またアルカリ土金屬も簡単に定量できるため水分分析などに廣く應用されている。



第 2 圖

分 光 法

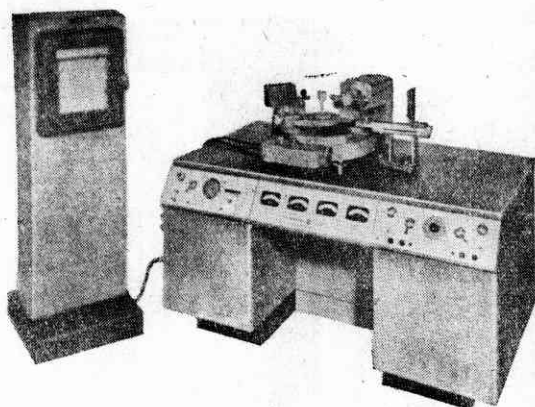
分光分析は化學の研究上最も重要な方法であるが、最近工業分析においても重要性を増してきた。特に鐵鋼工業や輕金屬工業のような大工業では、高價な装置でも設備できることと、とくに迅速であることを欲するためにきわめて便利な分光分析装置が備付けられる傾向にある。その著しいものは直讀式 (direct reading) の分光器の發達で、定量しようとする成分の百分率がただちにメーターで讀取れるようにしてあるから、この装置によるとたとえば輕合金の工場において 1 ヶ月間に 10 萬成分以上の分析が可能になつたと報告された例がある。

直讀式分光器の一例を示すと、鐵鋼中のある成分を定量しようとするとき、その成分より發せられる特定のスペクトル線を、寫眞に撮影せずに二次電子増倍管に導くようにしてあり、ここで増幅された光電流を一旦コンデンサーに貯えてから、その成分の百分率が示せるようにした装置に連絡するようになってゐる。他の例では X 線が利用されており、鐵鋼中の微量成分によつて生じた二次 X 線の強さを Geiger-Müller の計數管で測定し、ただちに百分率が分るようにしたものもある。これらの装置は數年前によく出現したにすぎないが、今日では研究室でも現場でもありふれた装置の一になつてゐるということである。

上の例のように X 線の應用もすでに一般化しており、そのため便利な装置も多く市販され、G.E. の XRD 3 型 (第 3 圖) のように輕快なものが多い。さらに X 線は廻折だけでなく吸収スペクトルも利用され、その測定には第 4 圖のように磷光塗を塗つた二次電子増倍管によつて X 線の照射による磷光の光電流を用いたり、或は岩鹽のレンズによつて Geiger 計數管に焦點を結ばせるようにし

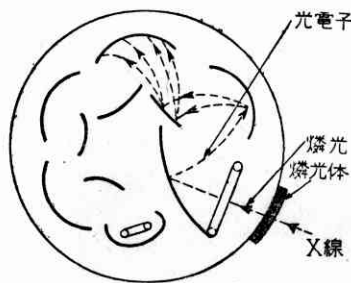
たものがある。

また紫外外部用の二次電子増倍管 (たとえば RCA の 1 P 28) の出現によつて、紫外部の吸収スペクトルが連続的に高精度で測定できるようになり、石英分光器が次第に驅逐されつつある。また赤外吸収スペクトルも非常に重要なものとなつてきたが、すでに本誌 1 月號に江口氏の詳細な解説が載つてゐるからそれを参照していただきたい。



第 3 圖

質量分析器 (Mass Spectrometer) もガス分析や有機分析などに應用されているが、工業分析にも次第に用途がひろがり、たとえば真空装置の漏洩檢出用の小型な装置が市販されている。この装置を真空部につない



第 4 圖

で外からヘリウムを吹付けるもので、40 萬分の一のヘリウムでも檢出できるように質量分析器を調節してあるから、漏洩があればただちに發見できる。

電 氣 分 析 法

電解分析や電氣滴定などの電氣分析法はその研究が、應は完成したように思われていたのに、最近に至つて多くの進歩があり、新しい器械類も多數現われるようになった。

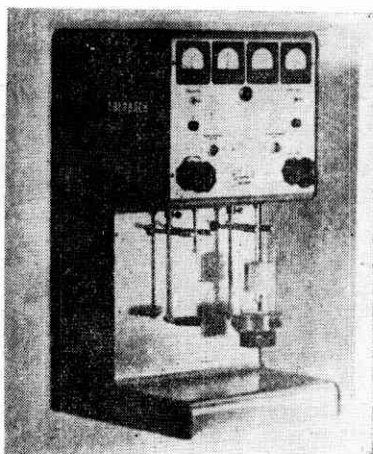
最近の電解分析器は多くは交流電源に直接に接続して用いるようにしてあり、また電解液の攪拌も空氣吹込みによつて行わせたり、或はソレノイドを用いて電磁氣的に行わせたりしている。さらに精度を向上させるための考案がされ、電流密度か端子間電壓、或いは陰極電壓を電解中に自動的に調節できるようになつてゐる装置が實用化している。たとえば Eberbach 電氣分析器 (第 5 圖)

がそれで、銅合金などの分析の精度が著しく向上した。

電気滴定装置にもいわゆる magic eye を利用した電位差滴定 (Potentiometric Titration) 装置や電導度滴定 (Conductometric Titration) 装置が多く用いられている。また最近になつてポーログラフと同様の原理を應用し、水銀滴下電極か白金廻轉電極を用いて滴定する電流滴定法 (Amperometric Titration Methods) も漸次應用されるようになってきた。

ポーログラフについてもその基礎的研究がとくに進歩しつつあり、また新しい設計の器械も多数市販されているが、それにとまつて工業分析への應用も擴まりつつある。たとえば軽合金中の微量不純物が容易に定量できるために、輕金屬工業方面において注目されつつある。

また電氣的に水素イオン濃度を測定する装置も新しい簡便なものが市販され、たとえば第6圖は Photovolt



第5圖



第6圖

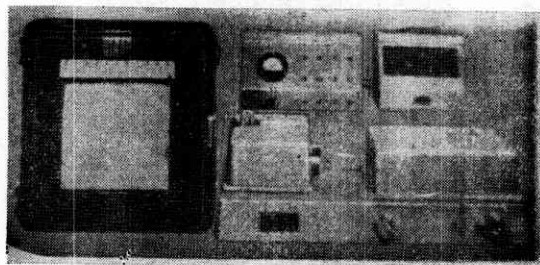
社の電気 pH 計であるが、本器によると油類のような非水試料についても測定が可能である。

自記装置

最近の分析用語器械の特徴の一つは自記 (Self Recording) せしめ得るようにしたものいろいろと現われたことである。たとえば X 線廻折の測定に Geiger 計數管を應用するとき、強度を示す counts を自記させるポテンシオ・メーターに接続すれば、従来はマイクロ・フォ

トメーターにかけてはじめて得られるようなグラフをただちに得ることができる。さらに廻折角のみならず面間距離がただちに讀取れて同時に自記できる装置までも現われるに至つた。

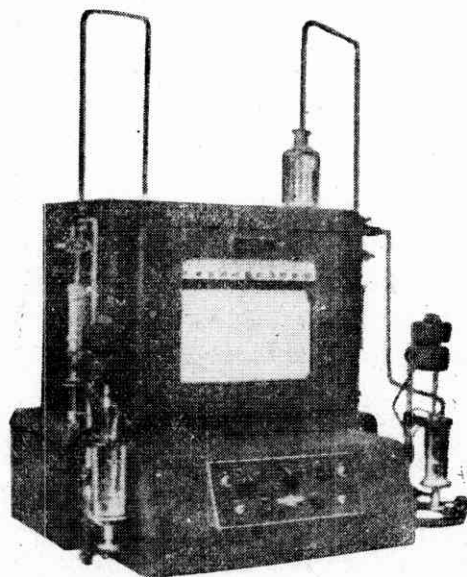
X 線にかぎらず一般の分光器に自記装置を連結したのもも多く、とくに吸収の百分率を目盛つてそれを自記するものが最近現れている。たとえば Baird 社や Hilger の赤外用の Percentage Recording Spectrometer がその例であり、また工場の作業管理用につくられた Perkin-Elmer の自記赤外分析器 (第7圖) もその例で



第7圖

ある。さらに二次電子増倍管の利用によつて、従来は長時間の露出を必要としたラマン・スペクトルが短時間で測定できるようになり、自記装置を附屬させたラマン分光器も現われている。

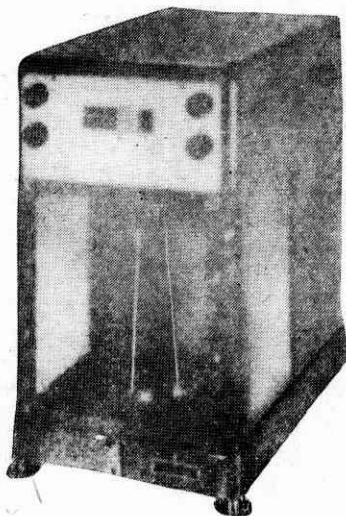
自記装置は分光法に限ることなく、通常重量法や容量法による分析にも應用されている。たとえば熱天秤による洗滌の秤量を自記させるようにした装置もあるし、また各種の滴定の結果を自記させるようにした装置もはなはだ多く、第8圖は Precision Scientific 社の自記滴定装置である。



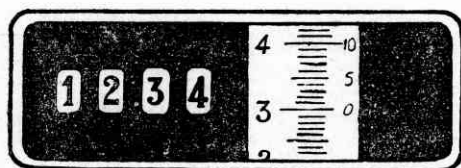
第8圖

なお自記装置ではないが、化學天秤でも短時間に秤量

できるように改良されたものがあり、たとえば Fisher Scientific 社の Gram-atic 天秤 (第 9 圖) はその一例である。この天秤は 200 瓦まで秤ることができ、0.1 瓦までは従来のように分銅を用いるが 0.1 瓦以下に對しては分銅を用いたり、振動法を行う必要がなく、それ以下の桁は第 10 圖に示すように副尺を用いてただちに示すことができるように電氣的に調節されているものである。この天秤を用いると一回の秤量時間が 10 秒ですむそうである。



第 9 圖



第 10 圖

試 薬 類

有機試劑が無機化學分析に應用されてからはその方面の分野にいちじるしい發展があつた。最近でももちろんいろいろの新しい有機試劑の研究はなされているが、とくに劃期的な進展はないようである。しかしながら今までは主として研究室内だけで用いられていたような有機試劑が、大量に安價で入手できるようになつたために現場の分析にも廣く利用されるに至つたことは大きな進歩である。わが國でもオキシソ、ヘキシソ、ヂチソソ、 α ニトロソ β ナフトール、クッペロンなどの有機試劑がすでに現場の分析でも使われているが、かかる傾向は今後ますます増加するものと思われる。

新しい研究の一例を示すと、オキシソ(8-ヒドロオキシキノリン)の代りに 8-ヒドロオキシキノリジンを用

用いることが研究されているが、この試劑はアルミニウムを沈澱させない利點を有している。また 5-ブロム-2-アミノ安息香酸が重金屬の沈澱劑として登場し、銅・コバルト・ニッケル・亜鉛などの分析に利用された。なお分析用の有機試劑に關しては F. J. Welcher の Organic Analytical Reagents (全 4 卷, D. Van Nostrand Co. New York, 1947) という好著がある。

指示薬についても若干の研究があり、たとえば着色溶液について中和滴定を行うときに、試料溶液に醋酸鉛溶液の少量と、ヂチソソの四鹽化炭素溶液の數 c. c. を加えておくと、四鹽化炭素層の着色が、pH 4 以下では綠であるのが pH 4 以上になるとヂチソソ鉛を生成するために赤色を呈するから滴定が可能である。この方法それ自身は妨害されやすいために應用はあまり廣くないが、この原理はおもしろいものと思う。

また非水溶液中で使用する中和指示薬の研究も行われ、ブロムフタレイン-マヂェンタ E (テトラブロムフェノールフタレインのエチル・エステル) が提案され、有機化合物の滴定に應用された。なお酸化還元指示薬についても、1,10-フェナンスロリン誘導體やヂフェニルアミン誘導體についていろいろの應用が研究された。

む す び

以上でここ数年間の工業分析の進歩についてアメリカの文獻をもとにしてのぞいてみた。しかしここで解説したのはほんの一部分であつて、この他にたとえば屈折計、干涉計、放射性元素の利用など數多くの進歩した分野があるがすべて省略した。しかし最近のありさまは充分にうかがうことができるものと信じている。なお最後に感じたことは、これらの分析用諸器械がいちじるしく進歩した理由の一つとして、各種の眞空管類が發達したことによることが多いのであるが、その眞空管類の製造技術の進歩には工業分析が大きな役割を果しているということである。この一例からみても、各部門や各分野の密接な連繫がなければ、ひとり工業分析にかぎらずどの方面の研究でも進歩發達は望まれないことが了解されるであらう。

文 献

- (1) Anal. Chem. Vol 21, 3~174 (Jan. 1949)
- (2) ibid 196~284 (Feb. 1949).
- (3) H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean; Instrumental Methods of Analysis (D. Van Nostrand, New York, 1949).

口繪 第 4 頁寫眞 ⑤ A, B ⑥ A, B は下記より轉載しました。

Food at the Grass Roots The Nation's Stake in
Soil Minerals
1947

Department of Agricultural Relations, TVA, Knoxville Tennessee